



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 197 09 560 C 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 09 560.7-43  
㉑ Anmeldetag: 7. 3. 97  
㉒ Offenlegungstag: -  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 7. 5. 98

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>  
**C 09 D 201/02**  
C 09 D 187/00  
B 05 D 7/16  
B 05 D 3/02  
// C 09 D 175/04,  
161/26, 133/04, 167/00,  
151/08, 163/10, 167/07,  
171/00, 175/16, 183/07,  
4/00

**DE 197 09 560 C 1**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑦② Erfinder:  
Dössel, Karl-Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 42107  
Wuppertal, DE; Maag, Karin, Dipl.-Chem. Dr., 42279  
Wuppertal, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
EP 05 40 884 A  
EP 02 47 563 A

⑤④ Überzugsmittel zur Mehrschichtlackierung und Verwendung der Überzugsmittel in einem Verfahren zur  
Lackierung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Klarlacküberzugsmittel, deren  
Harzfestkörper zu 50-98 Gew.-% aus einem thermisch  
durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen  
härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radika-  
lisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im we-  
sentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren  
Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktions-  
fähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem  
unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radika-  
lische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härt-  
baren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Anga-  
ben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquiva-  
lentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B)  
zwischen 300 und 10000 liegt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Klar-  
lacküberzugsmitteln zur Lackierung von Substraten mit  
einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer  
Klarlackdeckschicht, bei dem auf einem Substrat eine  
farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem  
Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese im Naß-  
in-Naß-Verfahren mit einem Klarlacküberzug versehen  
wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht vor dem  
gemeinsamen Einbrennen mit der Basislackschicht ener-  
giereicher Strahlung ausgesetzt wird, wobei als Klarlack-  
überzugsmittel ein solches verwendet wird, dessen Harz-  
festkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch  
durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen  
härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radika-  
lisch ...

**DE 197 09 560 C 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Klarlacküberzugsmittel und die Verwendung von Klarlacküberzugsmitteln in einem Verfahren zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackschicht.

Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Basislack/Klarlack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosserie aufgebracht wird. Dabei werden der farb- und/oder effektgebende Basislack und der Klarlack bevorzugt naß-in-naß appliziert, d. h. Basislack und anschließend applizierter Klarlack werden gemeinsam eingebrannt.

Der optisch-ästhetische Eindruck solcher Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen wird wesentlich durch die Qualität der Klarlackschicht beeinflusst. Im Idealfall ist die Struktur der Klarlackschicht an waagerechten und senkrechten Flächen eines dreidimensionalen Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie gleich, was zum Beispiel durch Bestimmung der lang- und kurzwelligen Anteile der Oberflächenstruktur der Klarlackoberfläche ermittelt werden kann. Der beschriebene Idealfall läßt sich in der Praxis jedoch nicht ohne weiteres erreichen. Beispielsweise kann es zur Ausbildung von Unterschieden in der Oberflächenstruktur oder im Verlauf der äußeren Klarlackschicht kommen, da die Klarlacke nach ihrer Applikation und insbesondere während der Aufheizphase beim Einbrennprozeß als Folge einer temperaturbedingten Viskositätsniedrigung zum Abflauen oder Absacken an außerhalb der Waagerechten befindlichen Flächen neigen. Es existieren verschiedene Wege, den unerwünschten Ablauferscheinungen bei Klarlacken entgegenzuwirken. Beispielsweise werden den Einbrennklarlacken das Ablaufverhalten günstig beeinflussende Additive zugesetzt. Oftmals führt dies jedoch zu einer reduzierten Brillanz der Klarlackschicht, wenn man die Klarlackschicht mit einer aus einem entsprechenden, additivfreien Einbrennklarlack erstellten Klarlackschicht vergleicht.

Eine weitere Möglichkeit den unerwünschten Ablauferscheinungen bei Klarlacken entgegenzuwirken besteht darin, das Substrat nach der Applikation des Einbrennklarlacks während des Ablüftens und/oder des Einbrennens um eine Achse rotieren zu lassen, eine Verfahrensweise die beispielsweise aus der EP-B-0 261 644 bekannt ist.

Die längerfristige Erhaltung des optisch-ästhetischenindrucks von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeugen wird wesentlich von der Chemikalien- und Kratzfestigkeit der Klarlackschicht beeinflusst, die sich im Laufe eines längeren Gebrauchszeitraums insbesondere als mehr oder weniger ausgeprägte Widerstandsfähigkeit gegen sauren Regen und gegen Waschverkratzung offenbart.

In der EP-A-0 000 407 wird ein strahlenhärtbares Überzugsmittel beschrieben auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten hydroxyfunktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates. In einem ersten Härtungsschritt erfolgt die Strahlenhärtung mittels UV-Licht und in einem zweiten Härtungsschritt erhält der Überzug durch die Hydroxyl/Isocyanat-Vernetzung seine Endhärte. Der zweite Härtungsschritt kann bei erhöhter Temperatur erfolgen.

In der EP-A-0 247 563 wird ein strahlenhärtbares Überzugsmittel beschrieben auf Basis einer poly(meth)acryloylfunktionellen Verbindung, eines Polyolmono(meth)acrylats, eines Polyisocyanates, eines Lichtstabilisators und eines Photoinitiators. Die Strahlenhärtung erfolgt mittels UV-Licht. Durch die Hydroxyfunktionen in einem Teil der strahlenhärtenden Bindemittel wird eine zusätzliche Härtungs-

möglichkeit mit dem Polyisocyanat beispielsweise in abgeschatteten Bereichen erreicht.

Die EP-A-0 540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch Auftrag eines Klarlacküberzugs auf eine getrocknete oder vernetzte farbgebende und/oder effektgebende Basislackschicht, wobei der Klarlacküberzug aus einem ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbaren Überzugsmittel aufgetragen wird und die Härtung durch energiereiche Strahlung eingeleitet und/oder durchgeführt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Klarlacküberzugsmitteln und deren Verwendung in einem naß-in-naß durchführbaren Verfahren zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht mit hervorragendem optisch-ästhetischem Eindruck. Das zu findende Klarlacküberzugsmittel soll in einem Verfahren verwendet werden, welches das Abflauen des Klarlacks an senkrechten Flächen verhindert und es sollen Klarlackschichten gebildet werden, die eine reduzierte Anfälligkeit gegen Chemikalien und Verkratzungen, insbesondere gegen Säure und Waschverkratzungen aufweisen. Die im Verfahren zu verwendenden Klarlacküberzugsmittel sollen insbesondere einfach zusammengesetzt sein, bevorzugt aus üblichen, beispielsweise handelsüblichen Komponenten formulierbaren Klarlacküberzugsmitteln sein, d. h. gegebenenfalls nicht im Handel erhältliche Bestandteile der Klarlacküberzugsmittel sollen einfach zu synthetisieren sein.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch die Verwendung von Klarlacküberzugsmitteln in einem Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf ein Substrat eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese im Naß-in-Naß-Verfahren mit dem Klarlacküberzug versehen wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit der Basislackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Klarlacküberzugsmittel ein solches verwendet wird, dessen Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10000 liegt.

Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hier und in der Folge jeweils auf die Zusammensetzung des Harzfestkörpers (= Summe aller filmbildenden Bestandteile des Klarlacküberzugsmittels = Summe aller Bestandteile der Systeme A) und B)). Harzfestkörper bedeutet hier und in der Folge theoretischer Harzfestkörper, er berücksichtigt weder eventuelle Verdampfungsverluste noch Einbrennverluste während Applikation und Härtung des Klarlacküberzugsmittels. Dieser Harzfestkörper ergibt zusammen mit gegebenenfalls im Klarlacküberzugsmittel enthaltenen weiteren nichtflüchtigen Bestandteilen dessen Festkörper.

Die Formulierung "im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) reaktionsfähigen Gruppen" bedeutet hier und im folgenden, daß das System A) außer eines gegebenenfalls durch technische Verunreinigungen bedingten

Gehaltes keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und auch keine mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen enthält.

Weiterhin betrifft die Erfindung die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacküberzugsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihr Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10 000 liegt.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel können für die Erzeugung der farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsschicht an sich bekannte, durch Spritzen applizierbare farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet werden, wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

Die für die Erzeugung der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die in der erfindungsgemäßen Verwendung des Klarlacküberzugsmittels verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Systeme auf Basis organischer Lösemittel handeln oder es handelt sich bevorzugt um Wasserbasislacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind.

Bei den in der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Bindemittel als auch die Vernetzer unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. (Meth)acryl bedeutet hier und im folgenden Acryl und/oder Methacryl. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%, bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislacks. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Bindemittel, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Bindemittel und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/Freies Isocyanat, Hydroxyl/Blokiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Basislack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken verwendeten

Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Tiandioxid, Eisenoxidentpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

Weiterhin können die Basislacke lackübliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoffe, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Die durch Spritzen aufgebrachte farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht kann als zweischichtiges Basislacksystem, bestehend aus einer ersten, modifizierten Basislacksschicht und einer zweiten, den eigentlichen Farbton der Mehrschichtlackierung bestimmenden Basislacksschicht, appliziert werden. Dabei ist der erste Basislack modifiziert, beispielsweise indem er zusätzliche modifizierende Bindemittel- und/oder Füllstoffkomponenten enthält. Er kann beispielsweise aus dem anschließend applizierten, den eigentlichen Farbton bestimmenden Basislack hergestellt werden durch Vermischen mit den zusätzlichen Komponenten.

Bei den in der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel einsetzbaren Klarlacküberzugsmitteln handelt es sich um flüssige Klarlacke. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln, bevorzugt sind einkomponentige lagerfähige Klarlacküberzugsmittel. Sie können lösemittelfrei oder wasserverdünnbar, beispielsweise wäbrig emulgiert, sein, oder es handelt sich bevorzugt um Systeme auf der Basis von Lösemitteln. Es ist erfindungswesentlich, daß die Klarlacküberzugsmittel einen Harzfestkörper aufweisen, der zu 50 bis 98, bevorzugt zu 70 bis 95 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50, bevorzugt zu 5 bis 30 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 300 und 10 000, bevorzugt zwischen 350 und 3000, insbesondere zwischen 400 und 1500 liegt.

Bei den thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren Systemen A), die im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen sind, handelt es sich um Bindemittel, welchen gegebenenfalls Reaktivverdünner (Verbindungen, die beim Einbrennvorgang in den Lackfilm chemisch eingebaut werden) und gegebenenfalls Vernetzer-Systeme für Klarlacküberzugsmittel zugemischt sind, bevorzugt für solche Klarlacküberzugsmittel, wie sie bei der Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt handelt es sich um übliche, dem Fachmann bekannte Bindemittel, welchen gegebenenfalls Reaktivverdünner und gegebenenfalls Vernetzer

Systeme für Klarlacküberzugsmittel zugemischt sind, wie sie bei der Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen Stand der Technik sind und beispielsweise aus einer Vielzahl von Patentdokumenten bekannt sind.

Die thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren Systeme A) bestehen aus einem oder mehreren filmbildenden Bindemitteln, gegebenenfalls zusätzlich aus einem oder mehreren Reaktivverdünnern, und falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend sind, aus einem oder mehreren Vernetzern für die Bindemittel und gegebenenfalls enthaltene Reaktivverdünner. Bevorzugt sind fremdvernetzende Systeme A), in denen Bindemittel, gegebenenfalls enthaltene Reaktivverdünner und Vernetzer in einem dem angestrebten Vernetzungsgrad angepaßten stöchiometrischen Verhältnis von im allgemeinen 60 bis 90 Teile Bindemittel und gegebenenfalls Reaktivverdünner zu 40 bis 10 Teile Vernetzer vorliegen, wobei die Summe 100 Teile beträgt. Sowohl die Bindemittel als auch die Reaktivverdünner und die Vernetzer unterliegen keiner prinzipiellen Beschränkung, außer daß sie im wesentlichen keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen keine mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen enthalten und thermisch induzierbar über Additions- und/oder Kondensationsreaktionen gehärtet werden können. Als filmbildende Bindemittel können beispielsweise Polyester-, Polyurethan-, (Meth)acrylcopolymer- und/oder von Triazinen abgeleitete Harze verwendet werden. Bevorzugt sind die Bindemittel im wesentlichen frei von aromatischen Struktureinheiten und basieren auf aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen. Die (Meth)acrylcopolymerharze können aromatische Struktureinheiten, beispielsweise in Form einpolymerisierten Styrols enthalten. Im Falle selbstvernetzender Bindemittel besitzen diese zueinander komplementäre reaktive Gruppen als Grundlage für eine kovalente Vernetzung. Im Falle der bevorzugten fremdvernetzenden Bindemittel richtet sich die an sich unkritische Auswahl der dann enthaltenen Vernetzer nach der Funktionalität der Bindemittel, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen, wobei die funktionellen Gruppen thermisch unter Addition und/oder Kondensation miteinander reagieren können. Beispiele für zur Vernetzung der Systeme A) geeignete Additionsreaktionen sind die ringöffnende Addition einer Epoxidgruppe an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Ester- und einer Hydroxylgruppe, die Addition einer Hydroxylgruppe an eine Isocyanatgruppe unter Bildung einer Urethangruppe, während beispielsweise die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe unter Ausbildung einer Urethangruppe und Abspaltung des Blockierungsmittels, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe unter Wasserabspaltung, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Estergruppe unter Abspaltung des Veresterungsalkohols, die Umurethanisierungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbamatgruppe unter Alkoholabspaltung, die Reaktion einer Carbamatgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols Beispiele für zur Vernetzung der Systeme A) geeignete Kondensationsreaktionen sind. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere komplementäre Funktionalitäten in einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A) nebeneinander vorliegen, so daß zwei oder mehrere unterschiedliche der vorstehend beispielhaft genannten Reaktionstypen während des Einbrennens auftreten können. Die gegebenenfalls

in den Systemen A) verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Bevorzugte einkomponentige Systeme A) sind solche, die als Bindemittel hydroxyfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Polyesterharze und/oder Polyurethanharze einzeln oder im Gemisch aufweisen und gegebenenfalls zusätzlich hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner enthalten, während als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel und gegebenenfalls enthaltenen hydroxyfunktionellen Reaktivverdünner mit deren Hydroxylgruppen unter Ether- und/oder Estergruppenbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis, beispielsweise Aminoplastharze, insbesondere Melaminharze und/oder Umesterungsvernetzer und/oder blockierte Polyisocyanate enthalten sind.

Bevorzugte zweikomponentige Systeme A) sind solche, die als Bindemittel hydroxyfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Polyesterharze und/oder Polyurethanharze einzeln oder im Gemisch aufweisen und gegebenenfalls zusätzlich hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner enthalten, während als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel und gegebenenfalls enthaltenen hydroxyfunktionellen Reaktivverdünner freie Polyisocyanate enthalten sind.

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle Polyesterharze sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse ( $M_n$ ) von 500 bis 5000, bevorzugt von 1000 bis 3000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 450, bevorzugt von 50 bis 280 mg KOH/g.

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharze sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse ( $M_n$ ) von 500 bis 5000, bevorzugt von 1000 bis 3000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 450, bevorzugt von 50 bis 280 mg KOH/g.

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle (Meth)acryl-Copolymere sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse ( $M_n$ ) zwischen 1000 und 10000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 300, bevorzugt von 50 bis 250 mg KOH/g. Die (Meth)acryl-Copolymeren können in Gegenwart von oligomeren oder polymeren Polyester- und/oder Polyurethanharzen hergestellt worden sein.

Beispiele für in den Systemen A) einsetzbare hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner sind niedermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und Hydroxylzahlen im Bereich von 250 bis 700 mg KOH/g. Geeignet sind oligomere oder polymere Polyole, wie Polyetherpolyole, Oligoesterpolyole, Polycarbonatpolyole und Oligourethanpolyole. Geeignet sind beispielsweise Handelsprodukte, wie durch Reaktion von Polyolen mit Caprolacton erhaltliche Polycaprolactonpolyole, durch Reaktion von Oxiranverbindungen mit Polyolen und/oder Wasser erhaltliche Polyetherpolyole wie z. B. Triethylenglykol, oder durch Reaktion von Polyaminen mit cyclischen Carbonaten erhaltliche Oligourethanpolyole.

Beispiele für in den Systemen A) als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel plus gegebenenfalls Reaktivverdünner in freier oder blockierter Form einsetzbaren Polyisocyanate sind cycloaliphatische oder aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Biscyclohexylmethandiisocyanat oder deren Gemische.

Neben diesen einfachen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretdiongruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgrup-

pen und Biuretrgruppen aufweisende Polyisocyanate.

Besonders gut geeignet sind die bekannten Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z. B. Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der oben genannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere Tris-(6-Isocyanatohexyl)-biuret, das sich von Isophorondiisocyanat oder Hexandiisocyanat ableitende Isocyanurat oder niedermolekulare Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuß eingesetzten Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, insbesondere mit Trimethylolpropan erhalten werden können. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate eingesetzt werden.

Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit untergeschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind.

Als Blockierungsmittel für die vorstehend beschriebenen Polyisocyanatvernetzer eignen sich die üblichen, wie übliche CH-acide, NH-, SH- oder OH-funktionelle Verbindungen. Diese können allein oder im Gemisch zur Blockierung eingesetzt werden. Beispiele sind CH-acide Verbindungen wie Acetylaceton oder CH-acide Ester, wie z. B. Acetessigsäurealkylester, Malonsäuredialkylester, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, wie n-Butanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Furfurol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol; Oxime wie Methylthylketoxim, Acetonoxim, Cyclohexanonoxim, Acetophenonoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam oder Pyrrolidon-2, Imidazole wie 2-Methylimidazol, Pyrazole wie 2,3-Dimethylpyrazol. CH-acide Ester und/oder Oxime als Blockierungsmittel sind bevorzugt.

Beispiele für in den Systemen A) mit den hydroxyfunktionellen Bindemitteln und zusätzlich gegebenenfalls enthaltenen Reaktivverdünnern unter Ethergruppenbildung vernetzenden Komponenten auf Triazinbasis sind beispielsweise als Vernetzer übliche Aminoplastharze, bevorzugt Melaminharze, wie z. B. methanolveretherte Melaminharze, wie die Handelsprodukte Cymel 325, Cymel 327, Cymel 350 und Cymel 370, Maprenal MF 927. Weitere Beispiele für verwendbare Melaminharze sind butanol- oder isobutanolveretherte Melaminharze wie z. B. die Handelsprodukte Setamin US 138 oder Maprenal MF 610; mischveretherte Melaminharze, die sowohl butanol- als auch methanolverethert sind, wie z. B. Cymel 254, sowie Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) wie z. B. Cymel 301 oder Cymel 303, wobei letztere zur Vernetzung einen externen Säurekatalysator wie z. B. p-Toluolsulfonsäure benötigen können. Derartige Säurekatalysatoren können gegebenenfalls mit Aminen oder Polyepoxiden ionisch oder nicht-ionisch blockiert sein.

Beispiele für in den Systemen A) mit den hydroxyfunktionellen Bindemitteln und zusätzlich gegebenenfalls enthaltenen Reaktivverdünnern unter Estergruppenbildung, insbesondere unter Bildung von Urethangruppen (Carbaminsäureestergruppen) vernetzende Komponenten auf Triazinbasis sind Umesterungsvernetzer, wie beispielsweise bevorzugt Tris(alkoxycarbonylamino)triazin.

Insbesondere bevorzugt ist es bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel, Klarlacküberzugsmittel zu verwenden, deren Harzfestkörper als System A) ein fremdvernetzendes System aus hydroxyfunktionellem Bindemittel, insbesondere auf (Meth)acrylcopolymer-Basis und aus einem oder mehreren Aminoplastharzen als Vernetzer enthält.

Bei den Systemen B) handelt es sich um radikalisch härtende Systeme, d. h. durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf das System B) entstehen Radikale, die eine Vernetzung des Systems B) durch radikalische Polymerisation seiner olefinischen Doppelbindungen auslösen. Die Systeme B) sind so zusammengesetzt, daß sie unter den Applikations- und Härtingsbedingungen des sie enthaltenden Klarlacküberzugsmittels nicht bzw. nicht in nennenswertem Umfang mit dem jeweiligen im gleichen Klarlacküberzugsmittel enthaltenen System A) vernetzen.

Bei den radikalisch härtenden Systemen handelt es sich um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen. Die Prepolymere enthalten neben den radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen bevorzugt keine funktionellen Gruppen, die eine Vernetzung mit Bestandteilen des Systems A) bewirken können. Die Prepolymere können in Kombination mit Reaktivverdünnern, d. h. reaktiven flüssigen Monomeren, vorliegen. Bevorzugt enthalten die radikalisch härtenden Systeme auch Photoinitiatoren.

Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, die aromatische Struktureinheiten beispielsweise in Form von einpolymerisiertem Styrol, enthalten können, sowie von aromatischen Struktureinheiten bevorzugt freie, auf aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen basierende Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate mit zahlenmittleren Molekularmassen (Mn) bevorzugt im Bereich von 200 bis 10 000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und mit durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen pro Molekül.

Werden Reaktivverdünner verwendet, so werden sie in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktivverdünnern. Es handelt sich um niedermolekulare definierte Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharzstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintris-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Die bevorzugt im radikalisch härtenden System B) enthaltenen Photoinitiatoren werden z. B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Es ist günstig, wenn ihre Absorption im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z. B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z. B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z. B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Neben den vorstehend genannten Bestandteilen der Systeme B) können diese zusätzlich thermisch aktivierbare Ra-

dikalinitiatoren enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120°C Radikale. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Radikalinitiatoren. Die Radikalinitiatoren können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel einsetzbaren Klarlacke können neben den Systemen A) und B) transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z. B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel können lösemittelfrei formuliert werden, ihr Festkörper beträgt dann 100 Gew.-% und setzt sich zusammen aus dem durch die Systeme A) plus B) gebildeten Harzfestkörper sowie weiteren nichtflüchtigen Bestandteilen. Bevorzugt weisen die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel einen Festkörpergehalt von 40 bis 80 Gew.-% auf. Sie enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether, Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe, oder es handelt sich um wäßrige Überzugsmittel, die als Emulsion vorliegen. Dabei kann der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich bei den Systemen A) und/oder B) um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel enthalten.

Überraschenderweise sind die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel auf einfache Weise herstellbar durch Vermischen der den Harzfestkörper ausmachenden Systeme A) und B) bzw. durch Vermischen ihrer Bestandteile im 50 bis 98 Teile A)- zu 50 bis 2 Teile B)-, bevorzugt im 70 bis 95 Teile A)- zu 30 bis 5 Teile B)-Feststoffgewichtsverhältnis (unter Beachtung der zum C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers vorstehend gemachten Angaben) mit den gegebenenfalls weiteren nicht zum Harzfestkörper beitragenden vorstehend erläuterten Bestandteilen. Bevorzugt erfolgt das Vermischen unter Verwendung handelsüblicher und/oder einfach zu synthetisierender Bestandteile, wie sie vorstehend erläutert sind. Beim Vermischen ist die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile im Prinzip beliebig und richtet sich nach praktischen Gesichtspunkten und unterliegt lediglich im Fall der weniger bevorzugten mehrkomponentigen Klarlacküberzugsmittel den mehrkomponentensystembedingten Einschränkungen. Besonders bevorzugt werden die bei der erfindungsgemäßen Verwendung

der Klarlacküberzugsmittel eingesetzten Klarlacküberzugsmittel hergestellt durch Hinzumischen eines Systems B) und falls gewünscht organischem Lösemittel zu einem an sich fertigen einkomponentigen Einbrennklarlack, dessen Harzfestkörper aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, unter Beachtung der vorstehend als erfindungswesentlich erläuterten Beschränkungen hinsichtlich Harzfestkörperzusammensetzung und C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers.

Der Auftrag der farb- und/oder effektgebenden Basislack-schicht erfolgt bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, insbesondere auf vorbeschichtete Automobilkarossen oder deren Teile. Beispiele für Vorbeschichtungen auf Automobilkarossen oder deren Teilen sind eine Elektrotauchgrundierungsschicht, eine zweischichtige Vorbeschichtung bestehend aus einer Elektrotauchgrundierungsschicht und einer Spritzfüllerschicht oder eine zweischichtige Vorbeschichtung bestehend aus einer Elektrotauchgrundierungsschicht und einer zweiten elektrophoretisch aufgetragenen Überzugsschicht.

Der Auftrag der farb- und/oder effektgebenden Basislack-schicht erfolgt durch Spritzen aus einem farb- und/oder effektgebenden Basislack in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von im allgemeinen zwischen 10 bis 25 µm. Im Anschluß an die Applikation der farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Ablüßphase, z. B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag der Klarlack-schicht aus dem erfindungsgemäßen Klarlacküberzugsmittel in einer Trockenschichtdicke von im allgemeinen zwischen 25 und 50 µm im Naß-in-Naß-Verfahren. Gegebenenfalls kann, insbesondere bei Verwendung organischer Lösemittel und/oder Wasser enthaltender Klarlacküberzugsmittel kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Applikation und Ablüften können bevorzugt so durchgeführt werden, daß ein Zutritt von Licht einer Wellenlänge kleiner 380 nm weitestgehend unterbunden wird.

Der Klarlacküberzug kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das beispielsweise dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es beispielsweise bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel bevorzugt eine Beschichtung aus dem Klarlacküberzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d. h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüßphase wird die Klarlacküberzugsschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. Im Falle von Elektronenstrahlung muß unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden, beim Arbeiten mit UV-Strahlung ist dies nicht notwendig. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm sind bevorzugt. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z. B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z. B. UV-emittierende Dioden, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z. B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Im letzteren Fall sind Laserlichtquellen geeignet. Eine andere Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z. B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

Als Hilfselemente können übliche in der technischen Optik verwendete Lichtsteuersysteme, wie z. B. Absorptionsfilter, Reflektoren, Spiegel, Linsensysteme, Lichtwellenleiter eingesetzt werden.

Die Anordnung der Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden.

Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z. B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Naßlackoberfläche. Im Falle der Verwendung eines UV-Lasers ist ein größerer Abstand möglich.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozessschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozessschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlenquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d. h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die Klarlacküberzugsschicht von unter 5 Minuten.

Bei der Beschichtung dreidimensionaler Substrate von komplizierter Geometrie wie z. B. Kraftfahrzeugkarossen mit strahlenhärtenden Lacken ergibt sich oftmals die Problematik einer unzureichenden Aushärtung aufgrund einer nicht ausreichenden Zugänglichkeit für die energiereiche Strahlung, beispielsweise in Schattenbereichen, wie z. B. Hohlräumen, Falzen und anderen konstruktionsbedingten Hinterscheidungen. Dieses Problem kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel vermieden werden, denn der mit der erfindungsgemäßen Verwendung erreichbare Härtungszustand des Klarlacks reicht für die abgeschatteten Bereiche vollkommen aus, d. h. der durch den thermischen Härtungsschritt erreichbare Härtungszustand des Klarlacks an für den Betrachter an sich nicht sichtbaren Stellen ist ausreichend hoch. Desweiteren ist es bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel bevorzugt die Beschichtung aus dem Klarlacküberzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d. h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie. Dann ist die Frage nach einer eventuellen unzureichenden Aushärtung der Klarlacksschicht in abgeschatteten Bereichen praktisch bedeutungslos. Falls gewünscht können abgeschattete Bereiche dennoch bestrahlt werden, beispielsweise indem Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahler gegebenenfalls unter Verwendung einer automatischen Bewegungseinrichtung eingesetzt werden, beispielsweise für das Bestrahlen von Innen-Hohlräumen oder Kanten.

Nach der Bestrahlung ist die Klarlacküberzugsschicht

klebfrei und das Substrat wird dem Einbrennprozeß zugeführt, währenddessen die Klarlacküberzugsschicht gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht bei erhöhten Temperaturen beispielsweise von 80 bis 160°C eingebrannt wird. Die erfindungsgemäße Verwendung der Klarlacküberzugsmittel bietet den Vorteil, falls gewünscht eine Verkürzung der üblichen Einbrenndauer zu ermöglichen, insbesondere beim Vergleich mit der notwendigen Einbrenndauer für eine entsprechende aus einem vom System B) freien Klarlacküberzugsmittel hergestellten Klarlacküberzugsschicht. Die Endhärte wird bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel ebenfalls schneller erreicht, beispielsweise unmittelbar nach dem Einbrennprozeß.

Das in der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel angewendete nach dem bekannten Naß-in-Naß Prinzip arbeitende Verfahren erlaubt die Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, insbesondere auf Kraftfahrzeugen und deren Teilen mit hervorragendem optisch-ästhetischem Eindruck. Ein Abflauen des Klarlacks an senkrechten Flächen während des Einbrennens wird wirksam verhindert. Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel erhaltenen Klarlacksschichten weisen eine reduzierte Anfälligkeit gegen Chemikalien und Verkratzungen, insbesondere gegen Säure und Waschverkratzungen auf. Überraschenderweise lassen sich die vorstehend erläuterten Vorteile mit der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel erreichen, wenngleich der Harzfestkörper der bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Klarlacküberzugsmittel verwendeten Klarlacküberzugsmittel einfach zusammengesetzt ist und die den Harzfestkörper bildenden jeweils vernetzenden Systeme A) und B) untereinander keine Vernetzung eingehen. Die Klarlacküberzugsmittel können aus bekannten, beispielsweise handelsüblichen Komponenten formuliert werden.

#### Patentansprüche

1. Klarlacküberzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10 000 liegt.
2. Klarlacküberzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Harzfestkörper aufweist, der zu 70-95 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 5-30 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der

Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 300 und 10 000 liegt.

3. Klarlacküberzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 400 und 1500 liegt. 5

4. Verwendung der Klarlacküberzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in einem Verfahren zur Lackierung von Substraten, insbesondere von Kraftfahrzeugen, mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht, bei dem auf einem Substrat eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese im Naß-in-Naß-Verfahren mit einem Klarlacküberzug versehen wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit der Basislackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt wird. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



**Clearcoat paint composition for wet-in-wet application before stoving**

**Patent number:** DE19709560  
**Publication date:** 1998-05-07  
**Inventor:** MAAG KARIN DIPL CHEM DR (DE); DOESSEL KARL-FRIEDRICH DIPL CH (DE)  
**Applicant:** HERBERTS GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09D201/02; C09D187/00; B05D7/16; B05D3/02; C09D175/04; C09D161/26; C09D133/04; C09D167/00; C09D151/08; C09D163/10; C09D167/07; C09D171/00; C09D175/16; C09D183/07; C09D4/00  
- **european:** C09D201/02; B05D7/00N2C6  
**Application number:** DE19971009560 19970307  
**Priority number(s):** DE19971009560 19970307

**Also published as:**

WO9840170 (A1)  
EP0968059 (A1)  
US6333077 (B1)

**Abstract of DE19709560**

The invention relates to a method for enameling substrates with a coloring and/or effect-giving base enamel and clear enamel coating. According to said method, a coloring and/or effect-giving base enamel layer from a base enamel coating compound is applied to a substrate and then given a clear lacquer coating using the wet-on-wet technique. The non-hardened clear enamel layer is exposed to high-energy radiation before being baked with the base enamel coating. The clear enamel coating compound used is one with a resin solid comprising 50 to 98 weight per cent of system A, which can be cured thermally by addition and/or condensation reactions and which is essentially free from radically polymerizable double bonds and essentially free from groups which also react with radically polymerizable double bonds of system B, and 2 to 50 weight per cent of system B, which can be cured by radical polymerization of olefinic double bonds during exposure to high-energy radiation. The weight per cent values total 100 weight per cent and the C=C equivalent weight of the total resin solid of A and B is between 300 and 1000.